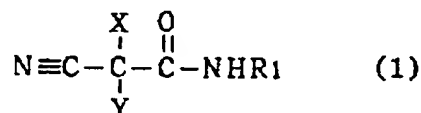


# ABSTRACT

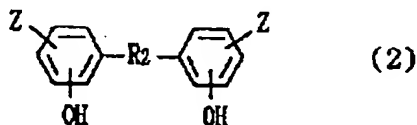
[JP 8-133910 A]

To obtain a germicide capable of stabilizing a halocyanoacetamide compound, suppressing its decomposition due to sunlight and hydrolysis, free from skin irritation and excellent in stability and handleability.

This germicide contains (A) a halocyanoacetamide compound, preferably a compound of formula (1):



X is a halogen; Y is a halogen or H, R<sub>1</sub> is H or a lower alkyl, e.g. 2,2-dibromo-3-nitrylopropionic amide or its salt and (B) a bisphenol-based compound, preferably a compound of formula (2):



Z is H, a halogen or an alkyl; R<sub>2</sub> is a direct bond or a spacer, e.g. 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. The component A is used in an amount of 0.1-3mol, especially 0.5-1.5mol based on 1mol of the component B. The formation of clathrate compound, e.g. clathrate compound of the component A with the component B obtained by mixing both components is desirable. Further effect such as prevention of skin irritation in addition to stability is obtained by using the clathrate compound.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133910

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A01N 37/34	101	9155-4H		
25/22				
41/10	B			
// (A01N 37/34				
31:08 )				

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-256913	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月7日	(72) 発明者	窪田 尚生 大阪府茨木市五十鈴町13-13ベルテイスズ 102
(31) 優先権主張番号	特願平6-217760	(72) 発明者	遠藤 敏夫 大阪府三島郡島本町広瀬5-13-24
(32) 優先日	平6(1994)9月13日	(74) 代理人	弁理士 鉄田 充生 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

(54) 【発明の名称】 殺菌剤および殺菌方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロシアノアセトアミド化合物を安定化し、日光や加水分解による分解を抑制し、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性の高い殺菌剤を得る。

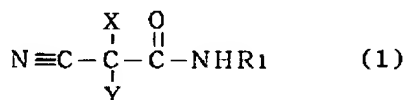
【解決手段】 ビスフェノール系化合物と組み合わせることにより、ハロシアノアセトアミド化合物が安定化した殺菌剤を得る。ハロシアノアセトアミド化合物には、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれ、ビスフェノール系化合物には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが含まれる。ハロシアノアセトアミド化合物とビスフェノール系化合物とは包接化合物を形成してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有する殺菌剤。

【請求項 2】 ハロシアノアセトアミド化合物が一般式 (1)

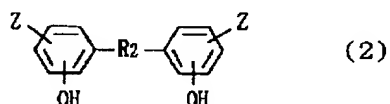
【化 1】



(式中、X はハロゲン原子、Y はハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub> は水素原子又は低級アルキル基を示す。) で表される化合物である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 3】 ビスフェノール系化合物が一般式 (2)

【化 2】



(式中、Z はそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub> は結合手又はスペーサーを示す。) で表される化合物である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 4】 スペーサーが低級アルキレン基またはスルホニル基である請求項 3 記載の殺菌剤。

【請求項 5】 ハロシアノアセトアミド化合物が 2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドである請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 6】 ビスフェノール系化合物が、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンおよび 2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 7】 ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物で構成された殺菌剤。

【請求項 8】 請求項 1 又は 7 記載の殺菌剤を、被処理液に添加する殺菌方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有し、薬剤安定性に優れる殺菌剤及びそれを用いた殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 産業用水の需要の増加に伴い、再循環用水系の利用が盛んに行われているが、このような利用に際し微生物の増殖の制御と抑制は重要な問題である。ま

た、これら産業用水以外にも産業資材の多様化に伴い、微生物の増殖による災害、かび発生による災害は広範にわたっている。とりわけ、製紙工程における用水、工業用冷却水、あるいは金属加工用潤滑油、水性エマルジョン、水泳プールなどに寄生する微生物 (菌類、細菌類、酵母、藻類など) によるスライム問題、微生物災害などに対する対策が急務とされている。最近、これら微生物の発生を防止し或いは除去するため、広い抗菌スペクトルを持ち、例えば、バクテリア、酵母、かびなどに対して優れた抗菌作用を有するハロシアノアセトアミド化合物が殺菌剤として使用されている。例えば、特開昭 61-83105 号公報、特開昭 62-70301 号公報、特開平 3-176407 号公報および特開平 5-201810 号公報には、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなどのイソチアゾロン化合物と、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのハロシアノアセトアミド化合物とを含む抗菌剤が開示されている。

【0003】 特開平 4-9305 号公報には、イソチアゾロン化合物と、この化合物を溶解させるための水性溶媒と、安定化成分としての 2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドとを含む水性製剤が開示されている。

【0004】 さらに、特開昭 60-231603 号公報には、ハロニトロアルコールと、シアノアセトアミド化合物とを組合せた防菌剤が開示され、特開平 2-42007 号公報には、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ジアセトキシプロパンと、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなどのイソチアゾロン化合物、ブロモニトロエタノール、ハロシアノアセトアミド化合物 (2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなど) から選択された殺菌剤とを組合せた工業用殺菌剤が開示されている。

【0005】 しかし、ハロシアノアセトアミド化合物は皮膚刺激性があり、取り扱い上注意が必要である。また、日光、或いは水による加水分解などにより容易に分解することが知られている (ジャーナル・オブ・アグリカルチャル・アンド・フードケミストリー第 21 巻、No. 5, 1973)。そのため、日光などの光線、湿気、の存在する場所などでの保管が困難であり、ハロシアノアセトアミド化合物の分解により着色して品質が著しく低下し、安定した製剤を提供することが困難である。また、ハロシアノアセトアミド化合物の分解に伴って、有毒なシアンガスが生成する。そのため、取り扱い上、非常に危険であり、シアングスの生成を防止することも急務とされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が安定化した殺菌剤を提供することにある。本発明の他の目的

は、ハロシノアセトアミド化合物又はその塩を含むにも拘らず、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性が高く、長期間に亘りハロシノアセトアミド化合物又はその塩の活性を維持できる殺菌剤を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、日光や加水分解などによる分解を抑制でき、有毒ガスなどを生成することのない殺菌剤を提供することにある。

## 【 0 0 0 7 】

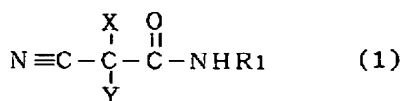
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、ハロシノアセトアミド化合物又はその塩とともにビスフェノール化合物を共存させると、ハロシノアセトアミド化合物又はその塩が安定化することを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】すなわち、本発明の殺菌剤は、( 1 ) ハロシノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有している。この殺菌剤において、

( 2 ) ハロシノアセトアミド化合物は一般式 ( 1 )

## 【 0 0 0 9 】

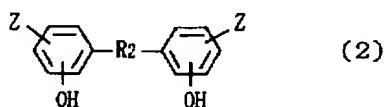
## 【化 3】



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub>は水素原子又は低級アルキル基を示す。) で表される化合物であってもよく、( 3 ) ビスフェノール系化合物は一般式 ( 2 )

## 【 0 0 1 0 】

## 【化 4】



(式中、Zはそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は結合手又はスペーサーを示す。) で表される化合物であってもよい。

( 4 ) 前記スペーサー R<sub>2</sub> は低級アルキレン基またはスルホニル基であってもよい。( 5 ) 前記ハロシノアセトアミド化合物には、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれ、( 6 ) ビスフェノール系化合物には、ビス ( 4-ヒドロキシフェニル ) メタン、1, 1-ビス ( 4-ヒドロキシフェニル ) エタン、2, 2-ビス ( 4-ヒドロキシフェニル ) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンおよび2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンなどが含まれる。本発明の殺菌剤は、ハロシノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物で構成されていてもよい。本発明の方法では、前記殺菌剤を、被処理液に添加することにより殺

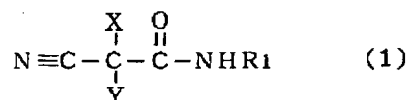
菌する。

## 【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるハロシノアセトアミド化合物は、代表的には一般式 ( 1 ) などで表される。

## 【 0 0 1 2 】

## 【化 5】



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub>は水素原子又は低級アルキル基を示す) XおよびYで表されるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が含まれる。好ましいハロゲン原子には、塩素原子又は臭素原子、特に臭素原子が含まれる。前記式 ( 1 ) で表される化合物において、X、Yが共にハロゲン原子、特に臭素原子であるハロシノアセトアミド化合物が好適である。

20 【 0 0 1 3 】 R<sub>1</sub> の低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素数 1 ~ 6 程度の直鎖状又は分枝鎖状低級アルキル基が挙げられる。好ましい R<sub>1</sub> には、水素原子、又は C<sub>1-4</sub> アルキル基が含まれ、特に水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。されら好ましい R<sub>1</sub> は水素原子又はメチル基である。

30 【 0 0 1 4 】 ハロシノアセトアミド化合物 ( 1 ) の具体例としては、例えば、2-クロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-ブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどの2-ハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-クロロ-2-ブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどの2, 2-ジハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；N-メチル-2-クロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2-ブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのN-C<sub>1-3</sub> アルキル-2-ハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；N-メチル-2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのN-C<sub>1-3</sub> アルキル-2, 2-ジハロ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが挙げられる。これらの化合物は単独で又は二種以上混合して使用できる。ハロシノアセトアミド化合物の塩としては、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機酸塩、酢酸塩、トリクロロ酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの有機酸塩が例示

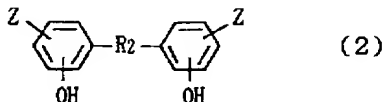
50 できる。

【0015】好ましいハロシアノアセトアミド化合物には、2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれる。ハロシアノアセトアミド化合物としては、2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミドなどを用いる場合が多い。

【0016】本発明に用いられるビスフェノール系化合物は、代表的には一般式(2)

【0017】

【化6】



(式中、Zはそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は結合手又はスペーサーを示す。)などで表される。Zで表されるハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。好ましいハロゲン原子は、塩素原子又は臭素原子、特に塩素原子である。Zで表されるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのC<sub>1-6</sub>アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基またはエチル基が含まれる。なお、ビスフェノール化合物(2)のベンゼン環には、芳香族環、例えば、ベンゼン環、複素環などが縮合していてもよい。

【0018】R<sub>2</sub>で表されるスペーサーとしては、例えば、アルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2, 2-ジメチルメチレン、2, 2-ジメチルエチレン、テトラメチレンなどの直鎖状又は分枝鎖状C<sub>1-10</sub>アルキレン基)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基など)、シクロアルキレン基(例えば、1, 4-シクロアルキレン、1, 1-シクロアルキレン基など)、スルホン基-SO<sub>2</sub>-、スルフィニル基-SO-、スルフィド基-S-、酸素原子、オキソ基>CO、チオオキソ基>SO、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基などの飽和脂肪族ジカルボニル基-OCRCO- (Rは炭素数1~10程度のアルキレン基を示す)、チオカルボニル基>CS、イミノ基>NH、ヒドラゾ基-NH-NH-、アゾ基-N=N-、ウレイレン基-NHCONH-などが例示できる。

【0019】スペーサーR<sub>2</sub>がアルキレン基である化合物(2)としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル

メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンなどが例示できる。

【0020】スペーサーR<sub>2</sub>がアルケニレン基である化合物(2)としては、例えば、1, 1, 4, 4-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1, 6, 6-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、4, 4'-ジヒドロキシルスチルベンジルスルホン酸などが挙げられる。スペーサーR<sub>2</sub>がシクロアルキレン基である化合物(2)には、例えば、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどが含まれる。

【0021】スペーサーR<sub>2</sub>がスルホン基である化合物(2)には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロフェニルスルホンなどが含まれ、スペーサーR<sub>2</sub>がスルフィニル基である化合物

(2)としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィン、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)スルフィンなどが挙げられる。スペーサーR<sub>2</sub>がスルフィド基である化合物としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【0022】R<sub>2</sub>が酸素原子である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、R<sub>2</sub>がオキソ基である化合物には、例えば、4, 4'-オキシビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-オキシビス(2-ナフトール)、2, 2'-オキシビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などが挙げられ、R<sub>2</sub>がチオオキソ基である化合物には、例えば、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-チオビス(2-ナフトール

10

20

30

40

50

ル)、2, 2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などが挙げられる。

【0023】 $R_2$  がマロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基などの飽和脂肪族ジカルボニル基である化合物には、例えば、ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)メタン、1, 2-ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)プロパン、1, 4-ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)ブタンなどが含まれる。 $R_2$  がチオカルボニル基である化合物には、例えば、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオン)、 $R_2$  がイミノ基である化合物には、例えば、ジ(4-ヒドロキシフェニル)アミン、 $R_2$  がヒドラゾ基である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシヒドラゾベンゼン、 $R_2$  がアゾ基である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシアゾベンゼンなどが含まれる。さらに、 $R_2$  がウレイレン基である化合物には、例えば、 $N, N'$ -ジ(4-ヒドロキシフェニル)ウレアなどが例示できる。これらの化合物(2)は単独で又は二種以上混合して使用できる。

【0024】好ましい化合物(2)には、 $R_2$  がアルキレン基(特に $C_{1-3}$ アルキレン基)である化合物[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパンなど]、および $R_2$  がスルホニル基である化合物[例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンなど]などが含まれる。

【0025】本発明の殺菌剤は、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを適当な割合にて混合することにより容易に得ることができる。ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との割合は、安定性を損わない限り広い範囲で選択でき、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩の使用量は、例えば、ビスフェノール系化合物1モルに対して0.1~3モル、好ましくは0.25~2モル、さらに好ましくは0.5~1.5モル程度である。

【0026】さらに、前記成分の混合においては、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物、例えば、ビスフェノール系化合物によるハロシアンアセトアミド化合物又はその塩の包接化合物を生成させるのが望ましい。この場合、安定性に加えて、皮膚刺激を防止できるなどのより一層の効果が得られる。さらに高い効果を得るには、ビスフェノール系化合物1モルに対してハロシアンアセトアミド化合物又はその塩が0.1~2モル、0.25~1.5モル、さらに好ましくは0.5~1モルの範囲で包接されていることが好ましい。

【0027】包接化合物は、例えば、次のようにして調製できる。ビスフェノール系化合物に対して0.5~5

0重量倍、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部の溶媒を用いて、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩及びビスフェノール系化合物を溶解する。溶解温度は特に制限されず、溶媒の種類に応じて、20~80℃、好ましくは40~60℃程度の温度で溶解することができる。この場合、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩及びビスフェノール系化合物をそれぞれ異なる溶媒に溶解した後、各溶液を混合してもよく、前記各化合物を同一の溶媒に溶解させてもよい。このようにして調製された混合液に、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩が難溶である媒質(貧溶媒)を加え、結晶を析出させる。前記媒質の使用量は、結晶の析出性を損わない範囲で選択でき、例えば、前記溶媒に対して0.1~50重量倍、好ましくは0.5~20重量倍程度である。結晶を析出させるには、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩が難溶である媒質(貧溶媒)を加えて、例えば、0.5~48時間又はそれ以上の時間で、比較的低温(例えば、-10℃~25℃程度の温度)で放置すればよい。析出した結晶は、濾過などにより溶液と分離した後、減圧乾燥などにより乾燥することにより、ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との粉末状包接化合物として得ることができる。

【0028】ハロシアンアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを溶解させる溶媒(良溶媒)としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどのエーテル系溶媒；例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上混合してもよい。

【0029】また、ハロシアンアセトアミド化合物が難溶である媒質(貧溶媒)としては、例えば、水；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、流動パラフィンなどの脂肪族

又は脂環族炭化水素などが挙げられる。これらの貧溶媒は単独で又は二種以上混合して使用できる。ハロシノアセトアミド化合物に対する貧溶媒としては、水を用いる場合が多い。

【0030】本発明の殺菌剤の形態は特に制限されず、例えば、粉剤、粒剤、微粉剤、ペースト剤などであってもよいが、通常、乳剤、水和剤、水溶剤、懸濁剤などの液剤として使用する場合が多い。粉剤などにおける固体担体としては、例えば、カオリン、ベントナイト、酸性白土などのクレー類、タルク類、シリカ類、アルミナ、活性炭などが挙げられ、これらの固体担体は一種又は二種以上使用できる。液剤における溶媒（液体担体）としては、前記成分を溶解又は分散可能な種々の溶媒、例えば、水及び／又は有機溶媒が使用できる。有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭素水素類；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの極性溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリセリンなどの多価アルコールとその誘導体などが挙げられる。多価アルコールの誘導体には、グリコール系溶媒、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのカルビトール類などが含まれる。これらの溶媒は一種又は二種以上混合して使用できる。

【0031】前記化合物（1）（2）の総使用量は、剤型及び使用目的、用途などによって異なるが、一般には、製剤中 0.1～99.9 重量%の範囲から選択でき、具体的には、例えば、溶液剤では 0.1～20 重量%程度、水和剤では 10～80 重量%程度、粉剤では 10～99.9 重量%程度の範囲から選択できる。

【0032】さらに、本発明の殺菌剤や包接化合物には、その目的、用途などにおいて公知の種々の添加剤、例えば、他の殺菌剤、界面活性剤、酸化防止剤、安定剤（カルボキシメチルセルロース、アルギン酸とその塩、ポリビニルアルコールなど）、防錆剤などの助剤、香料などを添加してもよい。該殺菌剤としては、イソチアゾリン系化合物（例えば、1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-ブロモ-2-メチル-4-イソチアゾリン

-3-オン、2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-プロピル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンなど）、カーバメイト系化合物（例えば、3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメイト、メチル-2-ベンツイミダゾールカーバメイトなど）、アルコール系化合物（例えば、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、2, 2-ジクロロ-2-ニトロエタノール、2-ブプロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオールなど）、ジチオール系化合物（例えば、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オンなど）などが挙げられる。これら殺菌剤は 2 種類以上併用してもよい。これらの殺菌剤の使用量は、特に制限されず、例えば、ハロシノアセトアミド化合物およびビスフェノール系化合物の総量 100 重量部に対して 0～200 重量部、好ましくは 0～100 重量部程度の範囲から選択できる。

【0033】界面活性剤としては、石鹸類、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン界面活性剤、高分子界面活性剤などの公知の界面活性剤のいずれでもよい。これらの界面活性剤のうちノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が好ましく用いられる。ノニオン系界面活性剤には、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル

（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど）、酸化エチレンと酸化プロピレンブロック共重合体などが挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸金属塩、ポリカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホコハク酸エステル金属塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、リグニンスルホン酸金属塩などが挙げられ、金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

【0034】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール]などのフェノール系酸化防止剤、アルキルジフェニルアミン、N, N'-ジ-*s*-ブチル-*p*-フェニレンジアミンなどのアミン系酸化防止剤などが挙げられる。これら界面活性剤、酸化防止剤などの添加剤は、一般に、製剤全量に対して 0～80 重量%（例えば、5～80 重量%）程度の割合で使用できる。これらの添加剤は、ハロシノアセトアミド化合物とビスフェノール系化合物とを混合する際に添加してもよく、混合した後、製剤化の際に添加してもよい。

【0035】このようにして得られた本発明の殺菌剤

は、皮膚刺激性がなく、優れた抗菌作用を有すると共に、長期間に亘り安定した高い殺菌作用を示す。そのため、種々の被処理液に添加し、高い抗菌・殺菌活性を発現させる上で有用である。具体的には、製紙パルプ工場、冷却水循環工程のスライムコントロール剤や殺菌洗浄剤として利用できると共に、金属加工油剤、カゼイン、澱粉塗工液、水性塗料、水性接着剤の防腐剤などの工業用殺菌剤として使用できる。

【0036】製紙工程に用いる場合、パルプがスラリー状で存在する場所、例えば、パルプ濃度の比較的低いリフラー、フローボックス、白水ピットなどに殺菌剤を添加するのが好ましい。また、合成樹脂エマルジョン、澱粉糊、にかわ、切削油などには、殺菌剤を直接添加してもよく、或いはその二次製品であるコーティングカラー、塗料、印刷インキ、接着剤、サイズ剤などに殺菌剤を添加してもよい。また、化粧用品、不織布、皮革などの殺菌処理などにも利用できる。

【0037】本発明の殺菌剤は、少量であっても高い殺菌及び抗菌活性が発現するので、被処理液の性質、例えば、分散安定性、流動性などに悪影響を及ぼすことがない。また、安定性が高いので、長期間に亘り高い殺菌及び抗菌活性を持続できる。そのため、殺菌剤の添加量は、被処理液の種類に応じて、例えば、ハロシアンアセトアミド化合物に換算して、0.1~10000ppm、好ましくは1~750ppm、さらに好ましくは5~500ppm程度の範囲から適当に選択できる。殺菌剤の添加量は、ハロシアンアセトアミド化合物に換算して、例えば、製紙工業用水の場合は用水量に対して0.01~200ppm、好ましくは0.1~100ppm程度、合成樹脂エマルジョンに対しては1~1000ppm、好ましくは10~500ppm程度、表面サイズ剤に対しては1~1000ppm、好ましくは10~500ppm程度、澱粉糊をバインダーとして用いるコーティングカラーに対しては1~1000ppm、好ましくは10~200ppm程度である。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の殺菌剤は、ビスフェノール系化合物と組み合わせているので、ハロシアンアセトアミド化合物またはその塩を安定化できる。また、ハロシアンアセトアミド化合物またはその塩を含むにも拘らず、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性が高く、長期間に亘りハロシアンアセトアミド化合物の高い活性を維持できる。さらに、日光や加水分解などによる分解を抑制でき、有毒ガスなどが生成することがなく、殺菌剤として有効に使用できる。

#### 【0039】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1gにクロロホルム11mlを添加し、50℃に加熱して溶解した。この溶液に、メタノール1mlに溶かした2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド1.06gを加えた。室温に戻し、n-ヘキサン8mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生成した結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.6gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末結晶中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーで定量したところ、含有率は51.6重量%であった。また、粉末X線解析、赤外吸収スペクトルにより、前記生成物が包接化合物であることを確認した。

包接化合物の粉末X線データのピーク

面間隔(オングストローム); 14.866( $I/I_0$ ); 100)、4.453( $I/I_0$ ; 43)、2.866( $I/I_0$ ; 21)、3.501( $I/I_0$ ; 20)

包接化合物の赤外線スペクトル

IR( $\text{cm}^{-1}$ ); 1710.0、1376.9、1510.0、3365.2

#### 実施例2

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1gおよび2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水9mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.9gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は50.7重量%であった。

#### 【0040】実施例3

4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン1gおよび2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水10mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥したところ、粉末の白色結晶1.8gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は49.2重量%であった。

#### 【0041】実施例4

2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホン1gおよび2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水9mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.9gを得た。得られた白色結晶



は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアノアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は4.2.1重量%であった。

#### 【0042】試験例1 (耐候性試験)

実施例1で調製した白色結晶、及び比較例として2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド各々1gをそれぞれポリ袋に入れ、耐候性試験の条件(湿度90%、温度60℃、紫外線強度2.8w/m<sup>2</sup>)下で約300時間放置した。300時間後において、実施例1で調製した白色結晶は白色を維持し変化は認められなかったが、比較例の2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドは淡黄色に変色していた。

表1

供 試 菌	抗菌力MIC (μg/ml)	
	実施例1	比較例
1) バチリス ズブチリス ( <i>Bacillus subtilis</i> )	39.2	39.2
2) スタフィロコッカス アウレウス ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	78.5	78.5
3) エシェリキア コリー ( <i>Escherichia coli</i> )	78.5	78.5
4) シュウドモナス エルギノサ ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )	39.2	39.2
5) セラチア マルセッセンス ( <i>Serratia marcescens</i> )	78.5	78.5
6) アスペルギルス ニガー ( <i>Aspergillus niger</i> )	>157	>157
7) ペニシリウム シトリナム ( <i>Penicillium citrinum</i> )	>157	>157
8) クラドスポリウム クラドスポリオイデス ( <i>Cladosporium cladosporioides</i> )	>157	>157
9) ムコール スピネッセンス ( <i>Mucor spinescens</i> )	>157	>157
10) ロドトルラ ルブラ ( <i>Rhodotorula rubra</i> )	>157	>157
11) サッカロミセス セレビスシアエ ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	>157	>157

表1より、実施例1と比較例では、抗菌力に差異はなく、包接の有無に拘らず、抗菌力は同じであることがわかる。

#### 【0046】試験例3

実施例1で調製した殺菌剤(包接化合物)500g、および比較例として2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド500gを、デシケーター(容量3.8L)に入れ、60℃で3日間放置した後、生成したシアン化水素を、北川式採取器を用いて検知管の変色を観察することにより、定量し、試料1kg当たりのシアン化水素の生成量(mg)に換算した。結果を表2に示す。

#### 【0047】

#### 【0043】試験例2 (抗菌力測定)

グルコース寒天培地を用いた倍数希釈法を利用し、細菌では33℃×18時間、かび、酵母では28℃×3日間培養し、最小発育阻止濃度(MIC, μg/ml)を求めた。

【0044】試料としては実施例1で調製した殺菌剤を用い、比較例として2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドを水に溶解した溶液を使用した。なお、試験においては両者の2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドの量が同一となるように試料を調製した。供試菌及び測定結果を表1に示す。

#### 【0045】

#### 【表1】

【表2】

表2

	シアン化水素生成量 (mg/kg)
比較例	550
実施例1	2.6

表2より、明らかなように、ビスフェノール系化合物で処理して包接化合物とすることにより、シアンガスの発生を大幅に低減できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

(A01N 41/10

37:34 )

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-133910

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

A01N 37/34  
 A01N 25/22  
 A01N 41/10  
 //(A01N 37/34  
 A01N 31:08 )  
 (A01N 41/10  
 A01N 37:34 )

(21)Application number : 07-256913

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.09.1995

(72)Inventor : KUBOTA HISAO  
ENDO TOSHIO

(30)Priority

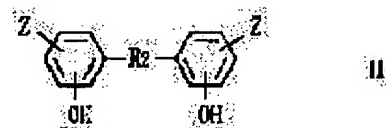
Priority number : 06217760 Priority date : 13.09.1994 Priority country : JP

## (54) GERMICIDE AND STERILIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a germicide capable of stabilizing a halocyanoacetamide compound, suppressing its decomposition due to sunlight and hydrolysis, free from skin irritation and excellent in stability and handleability.

CONSTITUTION: This germicide contains (A) a halocyanoacetamide compound, preferably a compound of formula I (X is a halogen; Y is a halogen or H, R1 is H or a lower alkyl), e.g. 2,2-dibromo-3-nitrylopropionic amide or its salt and (B) a bisphenol-based compound, preferably a compound of formula II (Z is H, a halogen or an alkyl; R2 is a direct bond or a spacer), e.g. 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. The component A is used in an amount of 0.1-3mol, especially 0.5-1.5mol based on 1mol of the component B. The formation of clathrate compound, e.g. clathrate compound of the component A with the component B obtained by



mixing both components is desirable. Further effect such as prevention of skin irritation in addition to stability is obtained by using the clathrate compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention contains a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound, and relates to the sterilization method using the germicide and it which are excellent in medicine stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although use of a recycle water system is briskly performed with the increase in the need of industrial water, on the occasion of such use, control and suppression of multiplication of a microorganism are an important problem. Moreover, it is going over the calamity by multiplication of a microorganism, and the calamity by mold generating extensively with diversification of industrial materials besides these industrial use water. Measures to the slime problem by the microorganisms (a fungus, a bacteria, yeast, algae, etc.) which are parasitic on the service water in a paper manufacture process, industrial use cooling water or the lubricating oil for metalworking, a water emulsion, a swimming pool, etc., a microorganism calamity, etc. are especially taken pressing need. In order to prevent generating of these microorganisms or to remove recently, the halo cyanoacetamide compound which has the antibacterial action which had a latus antimicrobial spectrum, for example, was excellent to a bacterium, yeast, mold, etc. is used as a germicide. For example, in JP,61-83105,A, JP,62-70301,A, JP,3-176407,A, and JP,5-201810,A, it is 5-chloro. - The antimicrobial agent containing iso thiazolone compounds, such as 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, and halo cyanoacetamide compounds, such as 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide, is indicated.

[0003] The aquosity tablet which contains an iso thiazolone compound, the aquosity solvent for dissolving this compound, and the 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide as a part for stable Chemicals in JP,4-9305,A is indicated.

[0004] Furthermore, it is in JP,60-231603,A. The antimicrobic agent which combined halo nitroglycerine alcohol and the cyanoacetamide compound is indicated, and it is 2-BUROMO-2-nitroglycerine in JP,2-42007,A. - 1 and 3-diacetoxy propane and 5-chloro - The industrial use germicide which combined the germicide chosen from iso thiazolone compounds, such as 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, BUROMO nitroglycerine ethanol, and halo cyanoacetamide compounds (2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide etc.) is indicated.

[0005] However, a halo cyanoacetamide compound has skin irritation and cautions on handling are required for it. Moreover, decomposing easily by hydrolysis by daylight or water etc. is known (5 journal OBUAGURIKARUCHARU- and the 21st volume of - hood chemistry, No. 1973). Therefore, the storage in the place where beams of light, such as daylight, and moisture exist is difficult, and it is difficult for disassembly of a halo cyanoacetamide compound to color, and for quality to deteriorate remarkably, and to offer the stable tablet. Moreover, poisonous cyano gas generates with disassembly of a halo cyanoacetamide compound. Therefore, on handling, it is very dangerous and to prevent generation of cyano gas is also made into pressing need.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the germicide which a halo cyanoacetamide compound or its salt stabilized. Although other purposes of this invention contain a halo cyanoacetamide compound or its salt, they are to offer the germicide which there is no skin irritation, stability and handling nature are high, continue at a long period of time, and can maintain the activity of a halo cyanoacetamide compound or its salt. The purpose of further others of this invention can suppress decomposition by daylight, hydrolysis, etc., and is to offer the germicide which does not generate poisonous gas etc.

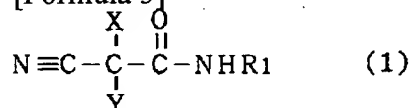
[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the aforementioned purpose, when this invention persons made the bisphenol compound live together with a halo cyanoacetamide compound or its salt wholeheartedly as a result of examination, they find out that a halo cyanoacetamide compound or its salt is stable, and came to complete this invention.

[0008] That is, the germicide of this invention contains (1) halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound. Setting to this germicide, (2) halo cyanoacetamide compound is a general formula (1).

[0009]

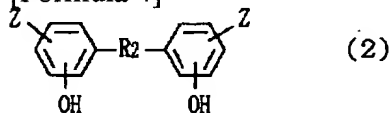
[Formula 3]



(-- as for a halogen atom or a hydrogen atom, and R<sub>1</sub>, X shows a halogen atom among a formula, and Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group the compound expressed with) -- you may be -- (3) bisphenol system compound -- general formula (2)

[0010]

[Formula 4]



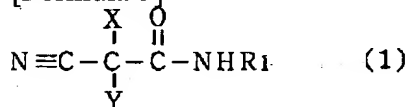
(-- the inside of a formula and Z are the same respectively -- or it differs, a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group is shown, and R<sub>2</sub> shows a joint hand or a spacer You may be the compound expressed with). (4) The aforementioned spacer R<sub>2</sub> You may be a low-grade alkylene machine or a sulfonyl machine. (5) 2,2-dibromo-3-nitrilopropioneamide etc. is contained in the aforementioned halo cyanoacetamide compound, and screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 4, and 4'-dihydroxy phenyl sulfone and 2, and 2'-dihydroxy -5, a 5'-dichlorophenyl sulfone, etc. are contained in (6) bisphenol system compound. The germicide of this invention may consist of clathrate compounds of a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound. By the method of this invention, the aforementioned germicide is sterilized by adding to a processed liquid.

[0011]

[Embodiments of the Invention] The halo cyanoacetamide compound used by this invention is typically expressed with a general formula (1) etc.

[0012]

[Formula 5]



((X shows a halogen atom among a formula) As for Y, a halogen atom or a hydrogen atom, and R<sub>1</sub> show a hydrogen atom or a low-grade alkyl group) A fluorine, chlorine, a bromine, and a YOU atom are

contained in the halogen atom expressed with X and Y. A chlorine atom or a bromine atom, especially a bromine atom are contained in a desirable halogen atom. In the compound expressed with the aforementioned formula (1), the halo cyanoacetamide compound both X and whose Y are a halogen atom, especially a bromine atom is suitable.

[0013] R1 As a low-grade alkyl group, the about one to six carbon numbers [, such as a methyl group, an ethyl group n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, an iso-butyl, a sec-butyl, a tert-butyl, a pentyl machine, and a hexyl machine, ] shape of a straight chain and a branched chain-like low-grade alkyl group are mentioned, for example. desirable R1 \*\*\*\* -- a hydrogen atom or C1-4 alkyl group is contained, and especially a hydrogen atom, a methyl group, and an ethyl group are desirable it carries out -- having -- desirable R1 They are a hydrogen atom or a methyl group.

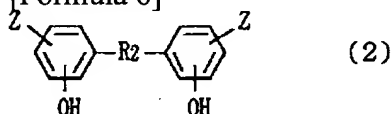
[0014] As an example of a halo cyanoacetamide compound (1) For example, 2-halo 3-nitrilopropionamide, such as 2-chloro-3-nitrilopropionamide and 2-BUROMO-3-nitrilopropionamide; 2 and 2-dichloro-3-nitrilopropionamide, 2, such as 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide and 2-chloro-2-BUROMO-3-nitrilopropionamide, 2-dihalo-3-nitrilopropionamide; N-methyl-2-chloro-3-nitrilopropionamide, N-C1-3 alkyl-2-halo 3-nitrilopropionamide, such as N-methyl-2-BUROMO-3-nitrilopropionamide; The N-methyl -2, 2-dichloro-3-nitrilopropionamide, One to N-C3 alkyls -2, such as N-methyl-2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide, 2-dihalo-3-nitrilopropionamide, etc. are mentioned. These compounds are independent, or two or more sorts can use them, mixing. As a salt of a halo cyanoacetamide compound, organic acid chloride, such as inorganic-acid salts, such as a hydrochloride, hydrobromate, a sulfate, and a nitrate, acetate, a trichloroacetic-acid salt, a trifluoroacetic-acid salt, methanesulfon acid chloride, and a p-toluenesulfonic-acid salt, can be illustrated, for example.

[0015] 2 and 2-dichloro-3-nitrilopropionamide, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide, N-methyl-2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide, etc. are contained in a desirable halo cyanoacetamide compound. As a halo cyanoacetamide compound, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide etc. is used in many cases.

[0016] The bisphenol system compound used for this invention is a general formula (2) typically.

[0017]

[Formula 6]



(the inside of a formula and Z are the same respectively -- or it differs, a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group is shown, and R2 shows a joint hand or a spacer) etc. -- it is expressed A fluorine, chlorine, a bromine, and an iodine atom are contained in the halogen atom expressed with Z. Desirable halogen atoms are a chlorine atom or a bromine atom, especially a chlorine atom. C1-6 alkyl groups, such as a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, an isobutyl, s-butyl, t-butyl, a pentyl, and a hexyl machine, are contained in the alkyl group expressed with Z. C1-4 alkyl group especially a methyl group, or an ethyl group is contained in a desirable alkyl group. In addition, in the benzene ring of a bisphenol compound (2), the aromatic ring, for example, the benzene ring, the heterocycle, etc. may condense.

[0018] R2 As a spacer with which it is expressed, for example Alkylene machine for example, methylene, ethylene, propylene, 2, and 2-dimethyl methylene -- The shape of a straight chain, branched chain-like C1-10 alkylene machines, such as 2 and 2-dimethyl ethylene and tetramethylen, An alkenylene group, cyclo alkylene machines (for example, a vinylene machine, a pro PENIREN machine, etc.) For example, (1, 4-cyclo alkylene, 1, and 1-cyclo alkylene machine) etc., Sulfonyl machine-SO<sub>2</sub>-, sulfinyl machine-SO-, sulfide machine-S-, An oxygen atom, oxo basis >CO, thioxo machine >SO, a malonyl machine, a succinyl machine, Saturated-fat group dicarbonyl machine-OCRCO-, such as a glutaryl machine and a horse mackerel POIRU machine (R shows an about one to ten-carbon number alkylene machine), Thiocarbonyl-group >CS, imino group >NH, and hydrazo machine-NH-NH-, azo-N=N-, ureylene machine-NHCONH-, etc. can be illustrated.

[0019] Spacer R2 As a compound (2) which is an alkylene machine For example, screw (4-

hydroxyphenyl) methane, screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) methane, Screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) methane, a screw (4-hydroxyphenyl) phenylmethane, Screw (4-hydroxyphenyl) diphenylmethane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) ethane, 1, 1 and 2, 2-tetrakis (3-methyl-4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-ethyl phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) pentane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl)-3-methyl butane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) hexane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl)-4-methyl pentane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane etc. can be illustrated.

[0020] Spacer R2 As a compound (2) which is an alkenylene group, 1, 1, 4, and 4-tetrapod (4-hydroxyphenyl)-2-butyne -1, 4-diol, 1, 1 and 6, 6-tetrapod (4-hydroxyphenyl) -2, 4-hexa gene -1, 6-diol, 4, and 4'-dihydroxy stilbene disulfonic acid etc. is mentioned, for example. Spacer R2 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclopentane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane etc. is contained in the compound (2) which is a cyclo alkylene machine.

[0021] Spacer R2 To the compound (2) which is a sulfonyl machine For example, 4 and 4'-dihydroxy phenyl sulfone, 4, and 4'-dihydroxy -3, a 3'-dimethylphenyl sulfone, 2 and 2'-dihydroxy -5, 5'-dichlorophenyl sulfone, 4, and 4'-dihydroxy -3, a 3'-dichlorophenyl sulfone, etc. are contained. Spacer R2 As a compound (2) which is a sulfinyl machine, 4 and 4'-dihydroxy phenyl SURUFIN, screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) SURUFIN, etc. are mentioned, for example. Spacer R2 As a compound which is a sulfide machine, a 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide etc. is mentioned, for example.

[0022] R2 In the compound which is an oxygen atom, it is a 4 and 4'-dihydroxy diphenyl ether and R2. To the compound which is an oxo basis For example, a 4 and 4'-oxy-screw (6-t-butyl-3-methyl phenol), A 1 and 1'-oxy-screw (2-naphthol), 2, and 2-oxy-screw (4-methyl-6-t-butylphenol) etc. is mentioned, and it is R2. To the compound which is a thioxo machine For example, 4 and 4'-thio screw (6-t-butyl-3-methyl phenol), 1, and 1'-thio screw (2-naphthol), 2, and 2-thio screw (4-methyl-6-t-butylphenol) etc. is mentioned.

[0023] R2 JI (4-hydroxy benzoyl) methane [ for example, ], 1, 2-JI (4-hydroxy benzoyl) propane, 1, and 4-JI (4-hydroxy benzoyl) butane etc. is contained in the compound which are saturation aliphatic dicarbonyl machines, such as a malonyl machine, a succinyl machine, a glutaryl machine, and a horse mackerel POIRU machine. R2 In the compound which is a thiocarbonyl group, it is a 1 and 1'-screw (4-hydroxyphenyl thione) and R2. In the compound which is an imino group, it is for example, a JI (4-hydroxyphenyl) amine and R2. In the compound which is a hydrazo machine, it is a 4 and 4'-dihydroxy hydrazobenzene and R2. A 4 and 4'-dihydroxy azobenzene etc. is contained in the compound which is an azo machine. Furthermore, R2 An N' and N'-JI (4-hydroxyphenyl) urea etc. can be illustrated to the compound which is a ureylene machine. These compounds (2) are independent, or two or more sorts can use them, mixing.

[0024] a desirable compound (2) -- R2 compound [which is an alkylene machine (especially C1-3 alkylene machine) -- for example Screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, ], such as 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane, and R2 compound [which is a sulfonyl machine -- for example ], such as 4 and 4'-dihydroxy phenyl sulfone, 2, and 2'-dihydroxy -5 and a 5'-dichlorophenyl sulfone, etc. is contained.

[0025] The germicide of this invention can be easily obtained by mixing a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound at a suitable rate. The rate of a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound can be chosen in the large range, unless stability is spoiled, and the 0.1-3 mols of the 0.25-2 mols of the amount of a halo cyanoacetamide compound or its salt used are about 0.5-1.5 mols still more preferably preferably to one mol of bisphenol system compounds.

[0026] Furthermore, in mixture of the aforementioned component, it is desirable to make the clathrate compound of a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound, for example, a halo cyanoacetamide compound with a bisphenol system compound, and the clathrate



compound of the salt generate. In this case, in addition to stability, much more effect of being able to prevent a skin stimulus is acquired. a still higher effect is acquired -- being alike -- it is desirable that the inclusion of a halo cyanoacetamide compound or the 0.1-2 mols of the 0.25-1.5 mols of its salt is carried out in 0.5-1 mol still more preferably to one mol of bisphenol system compounds

[0027] A clathrate compound can be prepared as follows, for example. a bisphenol system compound -- receiving -- 0.5 - 50 weight twice -- desirable -- 0.5 - 30 weight section -- a halo cyanoacetamide compound or its salt, and a bisphenol system compound are dissolved using a twice [ 1 - 20 weight ] as many solvent as this still more preferably Especially a melting temperature is not restricted but can be preferably dissolved at the temperature of about 40-60 degrees C 20-80 degrees C according to the kind of solvent. In this case, after dissolving a halo cyanoacetamide compound or its salt, and a bisphenol system compound in a solvent different, respectively, each solution may be mixed and each aforementioned compound may be dissolved in the same solvent. Thus, a medium (poor solvent) with refractory halo cyanoacetamide compound or its salt is added to the prepared mixed liquor, and a crystal is deposited. the range in which the amount of the aforementioned medium used does not spoil the deposit nature of a crystal -- it can choose -- for example, the aforementioned solvent -- receiving -- 0.1 - 50 weight twice -- it is about 0.5-20 weight twice preferably for depositing a crystal -- a medium (poor solvent) with refractory halo cyanoacetamide compound or its salt -- in addition -- for example, what is necessary is to be the time beyond 0.5 - 48 hours, or it, and just to leave it comparatively at low temperature (for example, temperature of -10 degrees C - about 25 degrees C) The crystal which deposited can be obtained by drying by reduced pressure drying etc. as a powdered clathrate compound of a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound, after filtration etc. separates with a solution.

[0028] As a solvent (good solvent) in which a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound is dissolved For example, a methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, Alcoholic system solvents, such as a tert-butanol; Ethylene glycol, A diethylene glycol, a triethylene glycol, a propylene glycol, A dipropylene glycol, tripropylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, an ethylene glycol monomethyl ether, Glycol system solvents, such as ethylene glycol monoethyl ether and tripropylene glycol monomethyl ether; An acetone, Ether system solvents, such as ketone system solvent; dioxanes, such as a methyl ethyl ketone and a methyl isobutyl ketone, a tetrahydrofuran, and ethyl ether; for example Ester system solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, and an isobutyl acetate; Benzene, Aromatic-hydrocarbon system solvents, such as toluene, a xylene, a methylnaphthalene, and solvent naphtha; A methylene chloride, Halogenated-hydrocarbon system solvents, such as a carbon tetrachloride and chloroform; polar solvents, such as a dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and an acetonitrile, etc. are mentioned. You may mix two or more kinds of these solvents.

[0029] Moreover, as a medium (poor solvent) with a refractory halo cyanoacetamide compound, aliphatic series or alicycle group hydrocarbons, such as water; n pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, a cyclohexane, cycloheptane, a cyclooctane, a cyclo nonane, and a liquid paraffin, etc. are mentioned, for example. These poor solvents are independent, or two or more sorts can use them, mixing. As a poor solvent to a halo cyanoacetamide compound, water is used in many cases.

[0030] Especially the gestalt of the germicide of this invention is not restricted, for example, although you may be powder material, a granule, a fines agent, a paste agent, etc., it is usually used in many cases as solution, such as an emulsion, water dispersible powder, water soluble powders, and suspension. as a solid support in powder material etc., clay, such as a kaolin, a bentonite, and acid clay, talc, silicas, an alumina, activated carbon, etc. mention, for example -- having -- these solid supports -- a kind -- or two or more sorts can be used As a solvent (liquid support) in solution, the various solvents which distribute [ the dissolution or ] the aforementioned component, for example, water, and an organic solvent can be used. As an organic solvent, for example Methyl alcohol, ethyl alcohol, Alcohols, such as isopropyl alcohol; Ester; acetones, such as methyl acetate and ethyl acetate, Ketones, such as a methyl ethyl ketone and a methyl isobutyl ketone; A dichloromethane, Halocarbon hydrogen, such as a dichloroethane, chloroform, and a carbon tetrachloride; A dioxane, Ether, such as a tetrahydrofuran; A

dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, Polar solvents, such as an acetonitrile; Ethylene glycol, a diethylene glycol, Polyhydric alcohol, such as a polyethylene glycol, a propylene glycol, a dipropylene glycol, tripropylene glycol, a polypropylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, and a glycerol, the derivative of those, etc. are mentioned. Carbitols, such as the cellosolves; diethylene-glycol monomethyl ether, such as a glycol system solvent, for example, a methyl cellosolve, ethyl SERORUBU, and a butyl cellosolve, and a diethylene glycol monoethyl ether, are contained in the derivative of polyhydric alcohol. these solvents -- a kind -- or two or more sorts can use it, mixing

[0031] Although the amount of the total used of the aforementioned compound (1) and (2) changes with a pharmaceutical form and the purpose of use, uses, etc., generally, it can be chosen from 0.1 - 99.9% of the weight of the range among a tablet, and, specifically, can be chosen from about 10 - 99.9% of the weight of the range by powder material about 10 to 80% of the weight by water dispersible powder about 0.1 to 20% of the weight at a solution agent.

[0032] Furthermore, to the germicide and clathrate compound of this invention, you may add assistants, such as well-known various additives, for example, other germicides, a surfactant, an antioxidant, stabilizers (a carboxymethyl cellulose, an alginic acid, its salt, polyvinyl alcohol, etc.), and a rust-proofer, perfume, etc. in the purpose, a use, etc. as this germicide -- an iso thiazoline system compound (ON for example, 1 and 2-Benz iso thiazoline-3-) 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 5-chloro - 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 5-BUROMO - 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON and 2-ethyl-4-iso thiazoline-3-ON, 5-chloro - 2-ethyl-4-iso thiazoline-3-ON and 2-propyl-4-iso thiazoline-3-ON, 2-octyl-4-iso thiazoline-3-ON, 5-chloro - 2-octyl-4-iso thiazoline-3-ON, 4, 5-dichloro - 2-octyl-4-iso thiazoline-3-ON etc., a KABA mate system compound (for example, a 3-iodine-2-propynyl butyl KABA mate --) Alcoholic system compounds, such as a methyl-2-Benz imidazole KABA mate for example, 2 and 2-dibromo-2-nitroglycerine ethanol, 2, and 2-dichloro-2-nitroglycerine ethanol -- Dithiols system compounds (for example, 4, 5-dichloro -1, 2-dithiol-3-ON, etc.), such as 2-BUROMO-2-chloro-2-nitroglycerine ethanol, 2-BUROMO-2-nitropropane -1, and 3-diol, etc. are mentioned. You may use together two or more kinds of these germicides. especially the amount of these germicides used restricts -- not having -- for example, the total amount 100 weight section of a halo cyanoacetamide compound and a bisphenol system compound -- receiving -- the 0 - 200 weight section -- it can choose from the range about the 0 - 100 weight section preferably

[0033] As a surfactant, any of well-known surfactants, such as soap, a Nonion system surfactant, an anion system surfactant, a cation system surfactant, both ion surfactant, and a high molecular surface active agent, are sufficient. A Nonion system surfactant and an anion system surfactant are preferably used among these surfactants. As for a metaphor, the polyoxyalkylene alkylphenyl ether (polyoxyethylene nonylphenyl ether etc.), an ethyleneoxide, a propylene-oxide block copolymer, etc. are mentioned to a Nonion system surfactant. As an anion system surfactant, an alkylbenzene sulfonic-acid metal salt, an alkyl naphthalene sulfonic-acid metal salt, a polycarboxylic-acid type surfactant, a dialkyl sulfo succinic-acid ester metal salt, polyoxyethylene distyrenated phenyl ether sulfate ammonium salt, a ligninsulfonic-acid metal salt, etc. are mentioned, and sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned as a metal salt.

[0034] As an antioxidant, amine system antioxidants, such as phenol system antioxidants [, such as a 2 6-G t-butyl-4-methyl phenol, 2 and 2'-methylene screw [4-methyl-6-t-butylphenol], ], alkyl diphenylamine, N, and N'-G s-butyl-p-phenylene diamine, etc. are mentioned. Generally additives, such as these surfactants and an antioxidant, can be used to the tablet whole quantity at a rate about 0 - 80 % of the weight (for example, 5 - 80 % of the weight). After adding in case a halo cyanoacetamide compound and a bisphenol system compound are mixed, and mixing, you may add these additives in the case of tablet-izing.

[0035] Thus, while the germicide of the obtained this invention does not have skin irritation and having the outstanding antibacterial action, the high germicidal action continued and stabilized at the long period of time is shown. Therefore, it is useful, when adding to various processed liquids and making high antibacterial and sterilization activity discover. Specifically, while being able to use as the slime control agent and sterilization cleaning agent of a paper manufacture pulp mill and a cooling-water-flow

process, it can be used as industrial use germicides, such as antiseptics of metal working fluid, casein, starch coating liquid, a water paint, and water adhesives.

[0036] When using for a paper manufacture process, it is desirable to add a germicide in the place where pulp exists by the shape of a slurry, for example, comparatively low RIFURA of a pulp density, a flow box, the Hokusui pit, etc. Moreover, to a synthetic-resin emulsion, a starch paste, glue, and cutting oil, a germicide may be added directly, or a germicide may be added to the coating color which is the secondary product, a paint, printing ink, adhesives, a sizing compound, etc. Moreover, it can use for sterilization processing of a makeup supply, a nonwoven fabric, leather, etc.

[0037] Since high sterilization and high antimicrobial activity are discovered even if little, the germicide of this invention does not have a bad influence on the property of a processed liquid, for example, distributed stability, a fluidity, etc. Moreover, since stability is high, it continues at a long period of time, and high sterilization and high antimicrobial activity can be maintained. Therefore, corresponding to the kind of processed liquid, the addition of a germicide is converted into a halo cyanoacetamide compound, and can be chosen 1-750 ppm preferably 0.1-10000 ppm suitably [ it is still more desirable and ] from the range of about 5-500 ppm. The addition of a germicide is converted into a halo cyanoacetamide compound. In the case of paper manufacture industrial water, the duty of water is received. For example, 0.01-200 ppm, About 0.1-100 ppm and a synthetic-resin emulsion are received preferably. 1-1000 ppm, 1-1000 ppm 1-1000 ppm are about 10-200 ppm to the coating color using about 10-500 ppm and a starch paste as a binder to about 10-500 ppm and a surface-size agent preferably.

[0038]

[Effect of the Invention] Since the germicide of this invention is combined with the bisphenol system compound, it can stabilize a halo cyanoacetamide compound or its salt. Moreover, in spite of including a halo cyanoacetamide compound or its salt, there is no skin irritation, and stability and handling nature are high, continue at a long period of time, and can maintain the high activity of a halo cyanoacetamide compound. Furthermore, decomposition by daylight, hydrolysis, etc. can be suppressed, poisonous gas etc. does not generate, and it can be effectively used as a germicide.

[0039]

[Example] this invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

Chloroform 11ml was added to example 12 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 1g, and it heated and dissolved in 50 degrees C. 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide 1.06g melted to methanol 1ml was added to this solution. It returned to the room temperature, n-hexane 8ml was added, and it was left in the refrigerator on the 1st. Reduced pressure drying of the generated crystal was carried out after suction filtration, and 1.6g of powdered white crystals was obtained. Even if it dealt with the obtained white crystal empty-handed, there was no stimulus to the skin. When the fixed quantity of the content of the halo cyanoacetamide under this powder crystal was carried out by liquid chromatography, content was 51.6 % of the weight. Moreover, it checked that the aforementioned product was a clathrate compound by powder X-ray analysis and the infrared absorption spectrum.

The peak spacing of the powder X-ray data of a clathrate compound (angstrom); 14.866 (I/I 0; 100), 4.453 (I/I 0; 43), 2.866 (I/I 0; 21), 3.501 (I/I 0; 20)

Methanol 4ml was added to infrared-spectrum IR(cm-1);1710.0, 1376.9, 1510.0, 3365.2 example 22, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 1g and 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide 1g of a clathrate compound, and it heated and dissolved in 50 degrees C. 9ml of water was added to this solution, and it was left in the refrigerator on the 1st. Reduced pressure drying of the produced crystal was carried out after suction filtration, and 1.9g of powdered white crystals was obtained. Even if it dealt with the obtained white crystal empty-handed, there was no stimulus to the skin. When the fixed quantity of the content of the halo cyanoacetamide in this powder was carried out in liquid chromatography, content was 50.7 % of the weight.

[0040] Methanol 4ml was added to example 34 and 4'-dihydroxy phenyl sulfone 1g and 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide 1g, and it heated and dissolved in 50 degrees C. 10ml of water was added to this solution, and it was left in the refrigerator on the 1st. When reduced pressure drying of the produced

crystal was carried out after suction filtration, 1.8g of powdered white crystals was obtained. Even if it dealt with the obtained white crystal empty-handed, there was no stimulus to the skin. When the fixed quantity of the content of the halo cyanoacetamide in this powder was carried out in liquid chromatography, content was 49.2 % of the weight.

[0041] Methanol 4ml was added to example 42, 2'-dihydroxy -5, and 5'-dichlorophenyl sulfone 1g and 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide 1g, and it heated and dissolved in 50 degrees C. 9ml of water was added to this solution, and it was left in the refrigerator on the 1st. Reduced pressure drying of the produced crystal was carried out after suction filtration, and 1.9g of powdered white crystals was obtained. Even if it dealt with the obtained white crystal empty-handed, there was no stimulus to the skin. When the fixed quantity of the content of the halo cyanoacetamide in this powder was carried out in liquid chromatography, content was 42.1 % of the weight.

[0042] The example 1 (weathering test) of an examination

2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide of 1g of each was put into the plastic bag, respectively as the white crystal prepared in the example 1, and an example of comparison, and it was left for about 300 hours under the conditions (the humidity of 90%, temperature of 60 degrees C, and ultraviolet line intensity 2.8 w/m<sup>2</sup>) of a weathering test Although the white crystal prepared in the example 1 300 hours after maintained white and change was not accepted, the 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide of the example of comparison was colored light yellow.

[0043] The example 2 (antimicrobial-activity measurement) of an examination

The multiple dilution method using the glucose agar medium was used, and bacteria, with mold and yeast, it cultivated for 28 degree-Cx three days, and asked for the minimum growth prevention concentration (Media Interface Connector and mug/ml) for 33 degree-Cx 18 hours.

[0044] The solution which dissolved 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide in water as an example of comparison was used using the germicide prepared in the example 1 as a sample. In addition, the sample was prepared so that the amount of both 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide might become the same in an examination. A sample offering bacillus and a measurement result are shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

表1

供 試 菌	抗菌力MIC (μg/ml)	
	実施例1	比較例
1) バチリス ズブチリス ( <i>Bacillus subtilis</i> )	39.2	39.2
2) スタフィロコッカス アウレウス ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	78.5	78.5
3) エシェリキア コリー ( <i>Escherichia coli</i> )	78.5	78.5
4) シュウドモナス エルギノサ ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )	39.2	39.2
5) セラチア マルセッセンス ( <i>Serratia marcescens</i> )	78.5	78.5
6) アスペルギルス ニガー ( <i>Aspergillus niger</i> )	>157	>157
7) ペニシリウム シトリナム ( <i>Penicillium citrinum</i> )	>157	>157
8) クラドスポリウム クラドスポリオイデス ( <i>Cladosporium cladosporioides</i> )	>157	>157
9) ムコール スピネッセンス ( <i>Mucor spinescens</i> )	>157	>157
10) ロドトルラ ルブラ ( <i>Rhodotorula rubra</i> )	>157	>157
11) サッカロミセス セレビスシアエ ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	>157	>157

In an example 1 and the example of comparison, it is same to antimicrobial activity and Table 1 shows that antimicrobial activity is the same irrespective of the existence of an inclusion.

[0046] As 500g (clathrate compound) of germicides prepared in the example of examination 3 example 1, and the example of comparison. After putting 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide 500g into the desiccator (capacity 3.8L) and leaving it for three days at 60 degrees C, by observing discoloration of an indicator tube using a Kitagawa style extraction machine, the fixed quantity of the generated hydrogen cyanide was carried out, and it was converted into the amount of generation of the hydrogen cyanide per 1kg of samples (mg). A result is shown in Table 2.

[0047]

[Table 2]

表2

	シアン化水素生成量 (mg/kg)
比較例	550
実施例1	2.6

From Table 2, generating of cyano gas can be sharply reduced by processing with a bisphenol system compound and considering as a clathrate compound so that clearly.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

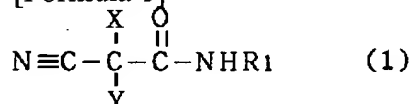
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The germicide containing a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound.

[Claim 2] A halo cyanoacetamide compound is a general formula (1).

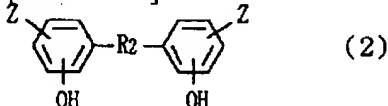
[Formula 1]



(-- X shows a halogen atom among a formula and, as for a halogen atom or a hydrogen atom, and R<sub>1</sub>, Y shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group Germicide according to claim 1 which is the compound expressed with).

[Claim 3] A bisphenol system compound is a general formula (2).

[Formula 2]



(-- the inside of a formula and Z are the same respectively -- or it differs, a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group is shown, and R<sub>2</sub> shows a joint hand or a spacer Germicide according to claim 1 which is the compound expressed with).

[Claim 4] The germicide according to claim 3 whose spacer is a low-grade alkylene machine or a sulfonyl machine.

[Claim 5] The germicide according to claim 1 whose halo cyanoacetamide compound is 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide.

[Claim 6] The germicide according to claim 1 with which the bisphenol system compound was chosen from screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 4, and 4'-dihydroxy phenyl sulfone and 2, and 2'-dihydroxy -5 and the 5'-dichlorophenyl sulfone and which is a kind at least.

[Claim 7] The germicide which consisted of clathrate compounds of a halo cyanoacetamide compound, or the salt and a bisphenol system compound.

[Claim 8] The sterilization method which adds a germicide according to claim 1 or 7 to a processed liquid.

[Translation done.]